Über die Kondensation

von

Aldehyden mit Ketipinsäureestern.

Von

Dr. Roman Celestyn Stachurski.

Über die Kondensation

von

Aldehyden mit Ketipinsäureestern.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Roman Celestyn Stachurski

aus Radom, Königreich Polen.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1904

Die erste Anregung zur Beschäftigung mit der Chemie des Ketipinsäureesters verdanke ich Herrn Professor Dr. Thomas-Mamert, der mir vorschlug, die Kondensation des Esters mit Phenolen weiter zu verfolgen. (Vergl. Rajchert, Inaug.-Dissert. Freiburg i. d. Schweiz, 1902.)

Als Herr Prof. Thomas-Mamert bald darauf schwer erkrankte, übernahm Herr Prof. Dr. A. Bistrzycki die Leitung der Arbeit und veranlaßte mich — da meine Versuche in der ersteren Richtung wenig befriedigende Resultate ergeben hatten — mich mit der Reaktion des Esters eingehend zu befassen, von der nun der folgende experimentelle Teil handelt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki auch an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte Interesse und für die vielfache Anregung und Unterstützung, welche derselbe mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu teil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Das Andenken meines nunmehr verewigten Lehrers Herrn Prof. Dr. René Thomas-Mamert werde ich stets in hohen Ehren halten.

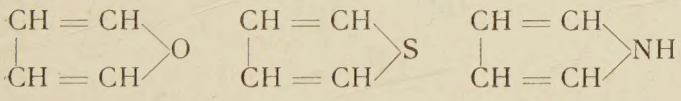
Herrn Prof. Dr. Maurice de Thierry sage ich für sein mir gütigst erwiesenes Wohlwollen ebenfalls meinen verbindlichsten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0048

EINLEITUNG.

Die drei einfachsten fünfgliedrigen heterocyklischen Verbindungen, das Furan, Thiophen und Pyrrol, denen die Formeln

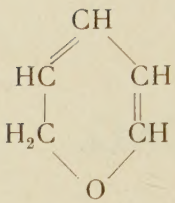


Furan Thiophen Pyrrol

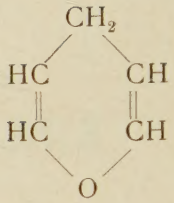
zukommen, zeigen bekanntlich viel Ähnlichkeit mit einander, sowohl in physikalischer wie in chemischer Beziehung. Die in ihnen enthaltenen ringförmigen Atomgruppierungen sind ziemlich beständig.

Anders liegen die Verhältnisse bei den bekannten sechsgliedrigen heterocyklischen Verbindungen, die neben fünf Kohlenstoffatomen je ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom im Ringe enthalten, insofern zwischen diesen Verbindungen keine volle Analogie besteht.

Dem Furan würden zwei « Penfurane » entsprechen, die beide für sich nicht bekannt sind; ebensowenig kennt man entsprechende Dehydropenfurane.

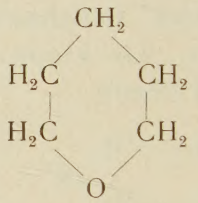


α-Penfuran

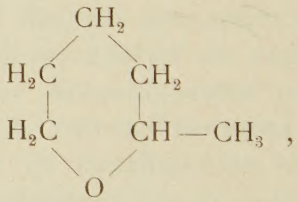


γ-Penfuran.

Dagegen ist das Pentamethylenoxyd,



durch Anhydrisierung des Pentamethylenglycols dargestellt worden [1]. Es wird beim Erhitzen mit Wasser selbst bei 200° nicht aufgespalten. Sein Homologes [2], das δ-Hexylenoxyd,



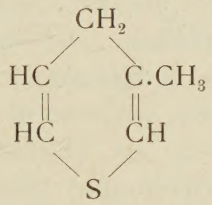
wird weder durch Wasser bei 230°, noch durch Ammoniak bei 200° verändert, erleidet aber leicht

[1] Vergl. Beilstein, III. Auflage. **I,** 309.
[2] Lipp, Ber. d. D. chem. Ges. **18,** 3284 (1885).

eine Ringaufspaltung bei der Einwirkung von wäßriger Salzsäure.

Von wohl bekannten Keto-Verbindungen des Penfurans wird unten die Rede sein.

Dem Thiophen entsprechen theoretisch zwei Penthiophene. Keines von beiden konnte bisher dargestellt werden; dagegen ist ein β-Methylpenthiophen erhalten worden [1].

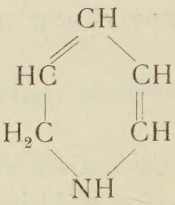


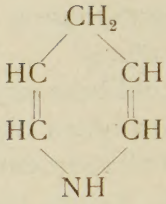
Bei der Oxydation mit sehr verdünnter alkalischer Kaliumpermanganatlösung erwies es sich viel weniger beständig als das entsprechende Methylthiophen, indem sein Ring vollständig zerstört wurde unter Bildung von Essigsäure, Oxalsäure u. s. w.

Wasserstoffärmere Derivate der Penthiophengruppe sind wieder nicht bekannt, ebensowenig irgend welche sonstige einkernige Derivate des Penthiophens selbst.

In derselben schematischen Beziehung wie die beiden hypothetischen Penthiophene zum Thiophen stehen die Körper (Dihydropyridine) von der Formel:

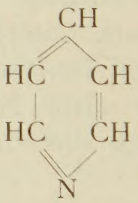
[1] Krekeler, Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 3266 (1886).





zum Pyrrol.

Verbindungen der beiden letzteren Formeln sind mit Sicherheit nicht bekannt, wohl aber eine Reihe von Derivaten derselben. Der in ihnen enthaltene Ring läßt sich bei verschiedenen Reaktionen ziemlich leicht aufspalten, während er sich allerdings bei anderen Reaktionen als beständig erweist. Von beiden Dihydroverbindungen leitet sich nun theoretisch eine wasserstoffärmere Verbindung ab, für die, wie erwähnt, bei den Penfuran und Penthiophenen Analoga nicht vorhanden sind und auch kaum erwartet werden können, nämlich das Pyridin,

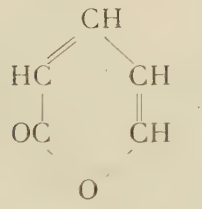


,

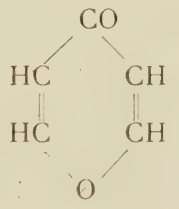
das sich durch eine ganz außerordentliche Festigkeit seines Atomringes auszeichnet, die weit über die des Pyrrols hinausgeht. Wie man sieht, sind die Derivate des Pyridins streng genommen, nicht in Analogie zu stellen zu den Derivaten des Penfurans oder

Penthiophens, weil erstere verhältnismäßig wasserstoffärmer sind : jene enthalten drei, diese nur zwei doppelte Bindungen.

Den beiden Penfurane entsprechen nun zwei Ketoverbindungen, das α-Pyron und das γ-Pyron :

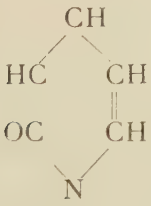


α-Pyron

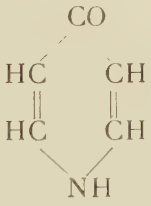


γ-Pyron.

Derartige vom Penthiophen abzuleitende Verbindungen gibt es bisher nicht; wohl aber kennt man analoge Derivate der Dihydropyridine, das α- und das γ-Pyridon

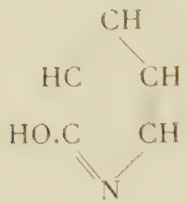


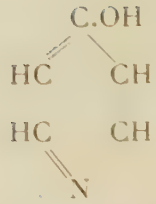
α-Pyridon



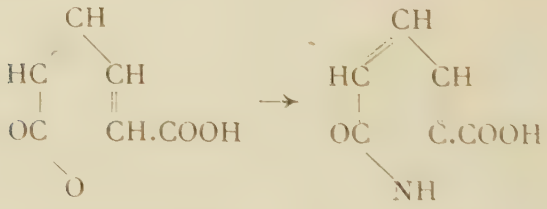
γ-Pyridon.

Ob diese beiden Pyridone selbst die angegebenen Formeln haben, ist zweifelhaft. Sie reagieren nämlich auch zum Teil im Sinne der tautomeren Formeln :



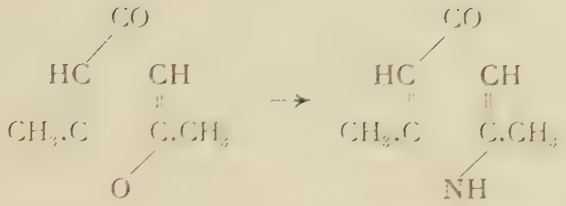


Es sind recht beständige Verbindungen, deren Kern nicht leicht zerstört wird. Sie stehen in genetischen Beziehungen zum α-, bezw. γ-Pyron und zu deren Derivaten, indem viele Oxy-Derivate der Pyridingruppe durch Einwirkung von Ammoniak auf Pyronderivate gebildet werden. So liefert zum Beispiel die α-Pyroncarbonsäure beim Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak Oxypikolinsäure, oder das Dimethyl-γ-pyron (allerdings nicht direkt, sondern auf einem Umwege [1]) das Dimethyl-γ-pyridon (Lutidon):



α-Pyroncarbonsäure. Oxypikolinsäure.

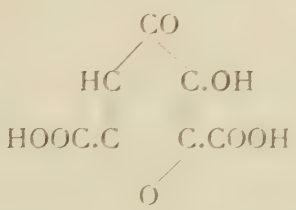
[1] Feist, Ann. d. Chem. **257**, 275, 279 (1890).



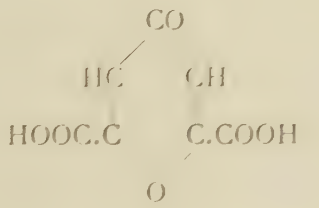
Dimethyl-γ-pyron. Dimethyl-γ-pyridon.

Die nachstehende Experimentaluntersuchung beschäftigt sich mit Verbindungen, die als γ-Pyronderivate aufgefaßt werden. Es seien daher einige kurze Bemerkungen über die γ-Pyrongruppe gestattet.

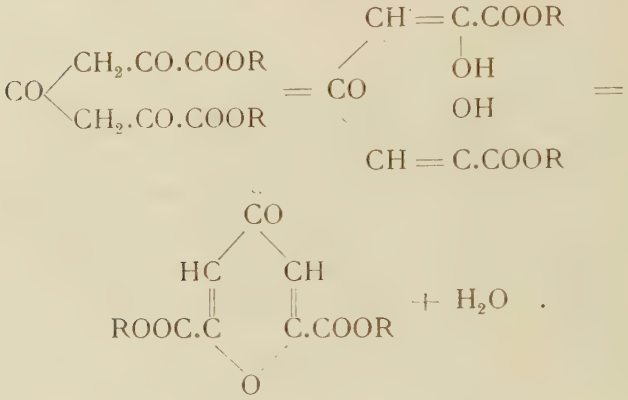
γ-Pyronverbindungen finden sich in der Natur, so die im Opium vorkommende Mekonsäure (eine Oxy-pyrondicarbonsäure),



oder die im Schöllkraut (Chelidonium majus) aufgefundene Chelidonsäure (eine γ-Pyron-2.2'-dicarbonsäure),



Letztere läßt sich in einfacher Weise synthetisieren: der Chelidonsäureester entsteht aus Acetondioxalester bei der Einwirkung von Salzsäure durch Wasserabspaltung [1]. Allem Anscheine nach reagiert dabei der Acetondioxalester in der Enolform:

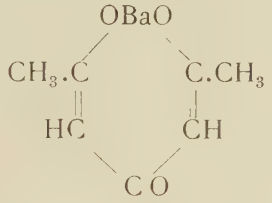


Der Ring der Chelidonsäure wird durch überschüssige Kalilauge oder Barytwasser ungemein leicht aufgespalten, indem Acetondioxalsäure, auch Xanthochelidonsäure genannt, zurückgebildet wird. Bei der trockenen Destillation verliert die Chelidonsäure zwei Moleküle Kohlendioxyd unter Bildung von γ-Pyron.

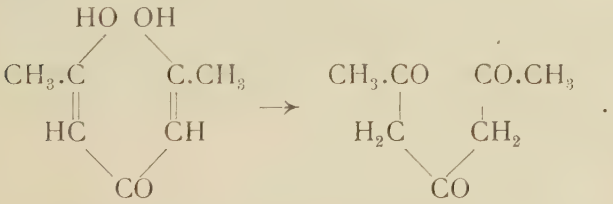
Trotzdem das Pyron eine Ketogruppe enthält, reagiert es weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. Recht auffallend ist die Einwirkung von Barytwasser auf das synthetisch zu erhaltende αα′-Dimethyl-γ-pyron. Zunächst wird dabei, wie bei

[1] Claisen, Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 111 (1891).

der Chelidonsäure, der Pyronring hydrolytisch aufgespalten, indem ein Salz von der Formel :

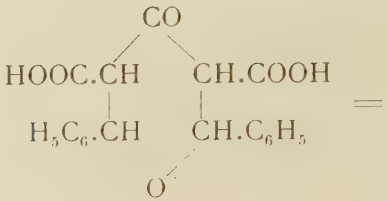


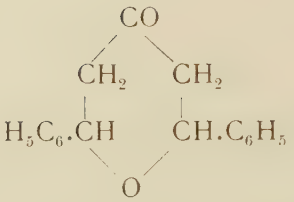
entsteht. Auf Zusatz von Salzsäure erhält man indessen nicht das entsprechende Dihydroxylprodukt, auch nicht durch Anhydrisierung das Pyronderivat, sondern unter tautomeren Umlagerung ein Triketon [1] :



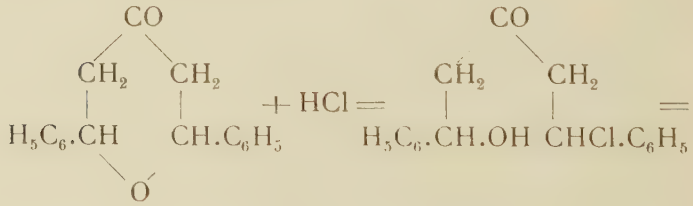
Anders verläuft eine Ringspaltung bei einer Tetrahydro-γ-pyronverbindung, die von Petrenko-Kritschenko und Plotnikoff [2] beobachtet wurde. Die von diesen Forschern erhaltene Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure, von deren Ester später im experimentellen Teil die Rede sein wird, liefert eine Dicarbonsäure, die sehr leicht zwei Moleküle Kohlendioxyd abspaltet :

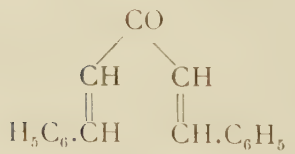
[1] Feist, Ann. d. Chem. **257,** 272 (1890).
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **30,** 2801 (1897).





Wird das so entstandene Diphenyltetrahydropyron in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure erwärmt, so geht es glatt in Dibenzalaceton über, anscheinend unter intermediärer Anlagerung von Salzsäure und darauf folgender Abspaltung von Salzsäure und Wasser :





noch wenig untersucht worden sind, läßt sich nicht sagen, ob den bei ihnen beobachteten Reaktionen allgemeine Gültigkeit zukommt; noch weniger kennt man die Verhältnisse bei den Derivaten des Tetrahydro-γ-Pyrons, mit denen sich bisher außer Petrenko-Kritschenko und seinen Schülern [1] nur Vorländer und Hobohm [2] beschäftigt haben.

Bemerkenswert ist, daß ein Teil der Tetrahydro-γ-pyronkörper mit Hydroxylamin Oxime bildet, ein anderer Teil dagegen mit letzterem nicht in Reaktion tritt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 994 (1896); **32,** 809, 1744 (1899). Chem. Centrbl. **1899,** II, 476; **1900,** I, 607.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 1352.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung des Ketipinsäureäthylesters.

Der Ketipinsäureäthylester ist nach zwei Methoden darstellbar. Fittig und Daimler[1] erhielten ihn bei dreitägigem Erwärmen von Oxalsäureäthylester (1 Mol.) mit Chloressigsäureäthylester (2 Mol.) und Zink auf 80–90°:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,Zn + \begin{matrix} ClCH_2 - COOC_2H_5 \\ \\ ClCH_2 - COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CO - CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CO - CH_2 - COOC_2H_5 \end{matrix} + ZnCl_2 + Zn(OC_2H_5)_2 \quad .$$

Bald darauf stellte ihn W. Wislicenus[2] dar, indem er metallisches Natrium (oder alkoholfreies Natriumäthylat) auf eine ätherische Lösung von Oxalester und Essigester einwirken ließ:

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 202. Ann. **249,** 184.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 591. Ann. **246,** 328.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} HCH_2COOC_2H_5 \\ \cdot \\ HCH_2COOC_2H_5 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} CO - CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \quad \cdot \quad \cdot \\ CO - CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} + 2\,C_2H_5.OH \quad .$$

Beide Verfahren liefern eine unbefriedigende Ausbeute ; das erste ergibt etwa 12 g, das letztere 20 g aus 100 g Oxalester nach den Erfahrungen Fittig's.

Es ist nun Hrn. Professor Dr. Thomas-Mamert gelungen, die Vorschrift von Wislicenus derart abzuändern, daß die Ausbeute sehr viel besser wird, und zwar indem er die Einwirkung des Natriums auf das Gemisch von Oxalester und Essigester ohne Zusatz von Äther vor sich gehen ließ und die Menge des Essigesters erheblich vermehrte. Das von ihm ausgearbeitete und für die vorliegende Untersuchung benutzte Verfahren ist das folgende :

In einen Kolben (von 2 bis 2 $^1/_2$ Liter Inhalt) mit aufgesetztem Rückflußkühler bringt man 100 g vollständig wasserfreien Essigsäureäthylester, 20 g Oxalsäureäthylester und 13 g metallisches, drahtförmiges Natrium. Das Gemisch erhitzt sich bei kurzem Stehen freiwillig bis zum Sieden, das bald so stürmisch wird, daß man den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser kühlen muß. Läßt das Sieden nach, so setzt man den Kolben auf ein Wasserbad, dessen Temperatur man derart reguliert, daß die Lösung nur schwach siedet, und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange, bis alles Natrium gelöst ist, was ungefähr drei Stun-

den Zeit erfordert. Dann gießt man die Lösung unter gutem Umrühren in viel (ungefähr 5 Liter) kaltes Wasser, wobei der entstandene Ester als Natrium-Salz in Lösung geht. Um den Ester in Freiheit zu setzen, fügt man vorsichtig etwa 15 %-ige Schwefelsäure im Überschuß hinzu, wodurch der Ester als gelblich weißer, flockiger Niederschlag gefällt wird. Derselbe wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf porösem Porzellan getrocknet und aus 75–93 %-igem Alkohol umkristallisiert. So erhält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt 76–77° in einer Ausbeute von 12–13 g, die etwa 40 % der theoretisch möglichen entspricht [1].

In alkoholischer Lösung gibt der Ester mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, wie bereits von Fittig, Daimler und Keller [2], angegeben wurde.

Ketipinsäuremethylester,

$CH_3OOC.CH_2.CO.CO.CH_2.COOCH_3$.

Ganz genau unter denselben Bedingungen wie Essigsäureäthylester reagiert auch der -methylester mit Oxalsäureäthylester. Zur Anwendung gelangten:

25 g Oxalsäureäthylester, 110 g Essigsäuremethylester, 15,5 g metallisches Natrium. Nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus 93 %-igem Alkohol erhält man mikroskopische, glänzende, flache

[1] St. Weil erhielt sogar 15 g des Esters aus 20 g Oxalester. Inaug.-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1900.

[2] Ann. **249**, 184.

Prismen, welche bei 111 ½–112 ½° unter schwacher Gelbfärbung schmelzen. Da dieser Methylester noch nicht bekannt war, wurde er analysiert. Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde im Bayonette-Rohr unter Anwendung von Bleichromat und Sauerstoff verbrannt [1].

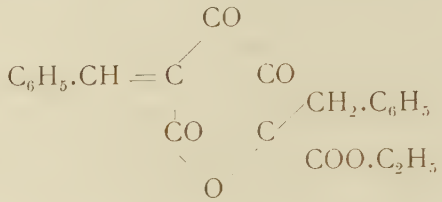
0,1680 g Substanz gaben
0,2924 g Kohlendioxyd und
0,0790 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_8H_{10}O_6$:
C	47,47	47,51 %
H	5,26	4,95 %.

Der Methylester ist in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin ziemlich leicht, in Eisessig weniger löslich ; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich farblos. Von verdünnter, kalter Natronlauge wird er nicht aufgenommen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

[1] Auf die gleiche Weise wurden auch die meisten anderen der folgenden Analysen ausgeführt.

Benzal-Benzyl-Pyrondioncarbonsäure-Äthylester,



5 g Ketipinsäureäthylester (1 Mol.) und 4,65 g Benzaldehyd (2 Mol.) werden in möglichst wenig (über Natrium destilliertem) Äther gelöst. In die so erhaltene, schwach gelb gefärbte Lösung leitet man 6–8 Stunden lang trockenes Salzsäuregas ein, während das Gefäß in zerstoßenem Eis steht, und läßt sie dann in einer dicht verschlossenen Flasche an einem kühlen Orte stehen. Nach mehreren Tagen scheiden sich farblose Krystalle ab, die abfiltriert und am besten aus heißem, 95 %-igen Alkohol umkrystallisiert werden, wobei sie in farblosen Täfelchen, vom Schmelzpunkt 142–144° erhalten werden.

Aus der ätherischen Mutterlauge scheiden sich nach nochmaligem Einleiten von Chlorwasserstoff bei weiterem Stehen neue, aber immer nur geringe Mengen von Krystallen aus. Die umkrystallisierte Substanz ist in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen ziemlich schwer löslich; in Aceton und Chloroform löst sie sich schon in der Kälte; in Äther und Ligroin ist sie fast unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion. Die Verbindung wurde zur Analyse bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1684 g Substanz gaben
0,4346 g Kohlendioxyd und
0,0788 g Wasser.

II. 0,1626 g Substanz gaben
0,4200 g Kohlendioxyd und
0,0732 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_6$:
	I.	II.	
C	70,40	70,46	69,84 %
H	5,24	5,04	4,76 %

Weitere Analysen siehe Seite 24 und 25.

Bei dieser Ausführung der Kondensation war die Ausbeute immer nur gering. Ließ man die ätherische Mutterlauge verdunsten, so hinterblieb eine syrupdicke, ölige Flüssigkeit. Dieselbe wurde, um sie eventuell zu reinigen, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ließen sich im Destillate unveränderter Benzaldehyd und Spuren von Benzoësäure nachweisen, während aus dem Destillationsrückstand keine reine Substanz zu isolieren war.

Viel befriedigendere Resulate wurden erhalten, als man die Reaktion in Eisessiglösung vor sich gehen ließ.

2,5 g Ketipinsäureester (1 Mol.) und 2,33 g Benzaldehyd (2 Mol.) wurden in Eisessig unter Erwärmen gelöst. Die erhaltene Lösung wurde unter denselben Bedingungen, wie oben angegeben, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und stehen gelassen. Nach 5 bis 6 Tagen wurde sie in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein weißer, flockiger, sich leicht zusammen-

ballender Niederschlag absetzte. Er wurde abfiltriert und zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen, auf porösem Ton getrocknet und aus 95 %-igem Alkohol umkrystallisiert. So erhielt man mikroskopische, farblose, vierseitige Täfelchen (oft Rhomben) vom Schmelzpunkt 141–142°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind genau dieselben wie bei der aus Äther erhaltenen Verbindung.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2,9 g, d. h. etwa 70 % der theoretisch möglichen Menge.

Die Verbindung wurde zur Analyse zuerst im Vakuum, sodann bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,2568 g Substanz gaben
0,6582 g Kohlendioxyd und
0,1124 g Wasser.

II. 0,2318 g Substanz gaben
0,5910 g Kohlendioxyd.
(Die Wasserstoff-Bestimmung ging verloren.)

III. 0,2116 g Substanz gaben
0,5426 g Kohlendioxyd und
0,0930 g Wasser.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{22}H_{18}O_6$:
C	69,91	69,54	69,96	69,84 %
H	4,89	—	4,92	4,76 %.

Wie man sieht, stimmen diese Analysen nicht ganz genau überein mit denen des Produktes, welches in

ätherischer Lösung erhalten worden war. Der direkte Vergleich beider Verbindungen ließ aber keinen Zweifel über ihre Idendität. Eine Mischung der auf den beiden Wegen erhaltenen Substanzen besaß denselben Schmelzpunkt, wie diese Substanzen für sich. Die aus der ätherischen Lösung erhaltene Verbindung ist bereits von Thomas-Mamert und Buchmeyer erhalten und analysiert worden und zwar mit den folgenden Resultaten [1]:

% C	% H
69,7 %	4,8 %
69,47 %	4,8 %
69,3 %	4,51 %
69,2 %	4,8 %
69,47 %	4,5 %
69,32 %	4,8 %.

Die von diesen Autoren erhaltenen Kohlenstoffzahlen sind demnach ein wenig niedriger als die von mir gefundenen, was man indessen leicht damit erklären kann, daß Thomas-Mamert und Buchmeyer ihre Verbrennungen nicht mit Bleichromat, sondern im Platinschiffchen und Sauerstoffstrom ausgeführt haben. Die vorliegende und die meisten folgenden Substanzen sind aber so schwer verbrennlich, daß bei Nichtverwendung von Bleichromat leicht etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte gefunden

[1] Buchmeyer, Inaug.-Dissertation; Freiburg (Schweiz), 1903. S. 53.

werden, wovon ich mich zu überzeugen wiederholt Gelegenheit hatte.

Thomas-Mamert und Buchmeyer haben keine Formel für den vorliegenden Körper angegeben. Sie haben nur konstatiert, daß die Reaktion nicht entsprechend ihrer Erwartung verlaufen sei, nämlich nicht im Sinne der Gleichung :

$$C_{10}H_{14}O_6 + 2\,C_6H_5.CHO = C_{24}H_{22}O_6 + 2\,H_2O \ ,$$

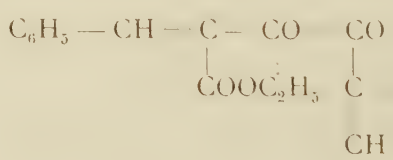
weil eine Verbindung von der Formel $C_{24}H_{22}O_6$ 70,93 % Kohlenstoff und 5,42 % Wasserstoff enthalten müßte.

Die oben angegebene Formel $C_{22}H_{18}O_6$ entspricht nun der Annahme, daß bei der Bildung des Kondensationsproduktes nicht allein Wasser (1 Mol.), sondern auch Alkohol (1 Mol.) ausgetreten ist :

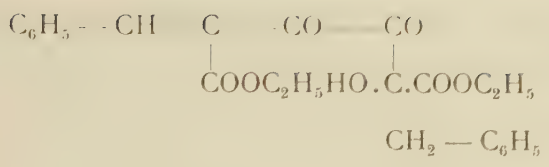
$$C_{10}H_{14}O_6 + 2\,C_6H_5.CHO = C_{22}H_{18}O_6 + H_2O + C_2H_6O \ .$$

Man kann sich den Vorgang folgendermaßen vorstellen :

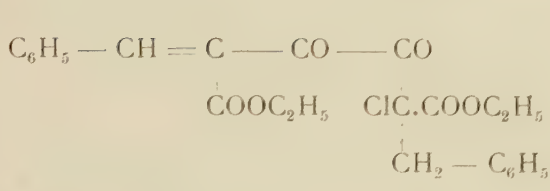
Zunächst findet die von Thomas-Mamert und Buchmeyer erwartete Reaktion statt, indem ein Dibenzal-Ketipinsäureester entsteht :



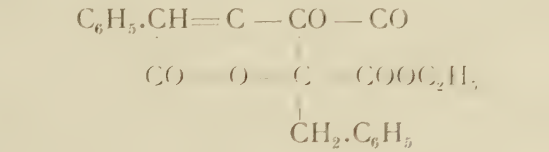
Dieser addiert dann die Elemente eines Moleküls Wasser (oder Chlorwasserstoff) :



bezw.



um in einer dritten Phase der Reaktion unter Abspaltung von Äthylalkohol (bezw. Äthylchlorid) in einen Körper von der Formel:



überzugehen.

Demnach wäre die Verbindung ein Pyronderivat, und es erhebt sich sofort die Frage, ob vielleicht ähnliche Synthesen des Pyron-Ringes bereits beobachtet worden sind. Das ist in der Tat der Fall: Petrenko-Kritchenko und Stanischewsky[1] haben beobachtet, daß Benzaldehyd und Acetondicarbonsäureester durch Salzsäuregas zu Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester kondensiert wer-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 994.

den. Sie nehmen an, daß die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gehe :

$$H_5C_2O_2C.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2\,C_6H_5.CHO =$$

$$\begin{array}{ccc} H_5C_2O_2C.CH & - \; CO & CH.CO_2C_2H_5 \\ | & & | \\ H_5C_6.CH.OH & & HO.HC.C_6H_5 \end{array} =$$

$$\begin{array}{c} H_5C_2O_2C.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ H_5C_6.CH \qquad CH.C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} + H_2O \; .$$

Ganz ähnlich formulieren D. Vorländer und K. Hobohm [1] die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Diäthylketon :

$$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3 + 2\,C_6H_5.CHO =$$

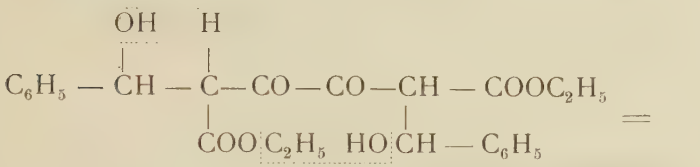
$$\begin{array}{c} CH_3.CH\,.\,CO\,.\,CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5.CH \qquad CH.C_6H_5 \\ \diagdown \\ OHHO \end{array}$$

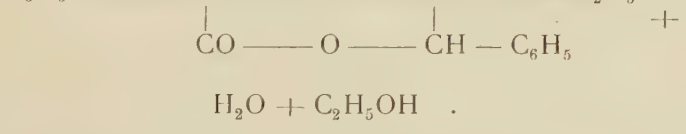
$$\begin{array}{c} CH_3.CH\,.\,CO\,.\,CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5.CH{-}O{-}CH.C_6H_5 \end{array} + H_2O \; .$$

Mit Rücksicht auf diese beiden Angaben könnte man geneigt sein, die Einwirkung von Benzaldehyd

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 1352.

auf Ketipinsäureester unter Annahme intermediärer Aldolbildung in ganz ähnlicher Weise aufzufassen :





$$H_2O + C_2H_5OH \quad .$$

Allein bei dieser Art der Reaktion würde ein siebengliedriger Ring geschlossen werden, dessen Bildung weniger wahrscheinlich ist [1], als die des sechsgliedrigen Pyronringes, der bekanntlich ungemein leicht entsteht. Daher soll die in Rede stehende Verbindung im Folgenden als Pyronderivat aufgefaßt werden, und zwar, als « Benzal-Benzyl-Pyrondioncarbonsäureäthylester », indem die Anwesenheit der

[1] Adipinsäure, $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - CH_2 - COOH \end{matrix}$, gibt, für sich destilliert, kein Anhydrid, $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CO \end{matrix} > O$. Dasselbe kann zwar indirekt dargestellt werden, geht aber durch Wasseraufnahme sehr leicht in die Säure zurück. [Etaix. Ann. de Chim. et de Phys. (7) **9**, 370.] Von weiteren Verbindungen mit geschlossener, ein Sauerstoffatom und sechs Kohlenstoffatome enthaltender Kette ist, so viel mir bekannt, nur noch das Diphensäureanhydrid dargestellt worden.

beiden CO-Gruppen durch die Silben « dion » angedeutet werden mag. Selbstredend beansprucht diese Auffassung noch keine definitive Giltigkeit, die erst durch viel eingehendere Untersuchungen als die vorliegende geliefert werden kann.

Einwirkung von wässrigem Alkali auf den Benzal-Benzyl-Pyrondioncarbonsäureäthylester

(Dibenzalketipinsäure).

Es wurde nun die Einwirkung von wässrigem Alkali auf den aus Ketipinsäureester und Benzaldehyd erhaltenen Ester untersucht.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Ester mit 5 ccm normaler Kalilauge (2 Mol.) auf einem siedenden Wasserbade 15-20 Minuten erwärmt, wobei der Ester mit roter Farbe bald in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die alkalische Lösung filtriert, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure versetzt; es schied sich ein gelbrötlicher, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95 %-igem Alkohol (eventuell unter Zugabe von etwas Wasser) krystallisiert wurde. So wurden undeutliche, ganz schwach gelblich gefärbte, mikroskopische Kryställchen erhalten, die schon von 150° an sehr stark erweichten, jedoch erst bei etwa 170° vollständig schmolzen. Sie waren schon in kalter Sodalösung leicht löslich, besaßen also Säurecharakter. Zur Analyse wurde die

Verbindung zuerst im Vakuum, nachher bei 105-110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1568 g Substanz gaben
0,4032 g Kohlendioxyd und
0,0658 g Wasser.

II. 0,1836 g Substanz gaben
0,4670 g Kohlendioxyd und
0,0743 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:
	I.	II.	
C	69,34	69,38	68,57 %
H	4,64	4,53	4,00 %.

Die Analysenzahlen, wie auch der unscharfe Schmelzpunkt des Körpers zeigen, daß er unrein ist; vielleicht tritt beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine teilweise Esterifizierung der Säure ein. Um dieselbe zu reinigen, wurde ihr Baryumsalz dargestellt und aus diesem die Säure regeneriert. Die umkrystallisierte Säure wurde zu diesem Ende mit sehr wenig Ammoniakwasser zerrieben und die entstandene, filtrierte Lösung mit wässrigem Baryumchlorid versetzt. Dabei schied sich das Salz augenblicklich als weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zunächst im Vakuum, dann bei 115-120° getrocknet wurde.

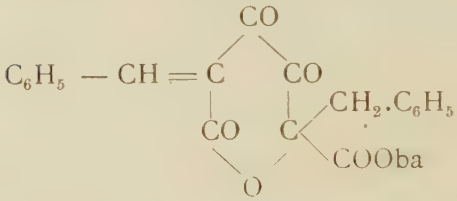
Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0,1940 g Substanz gaben, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht,
0,0876 g Baryumsulfat.

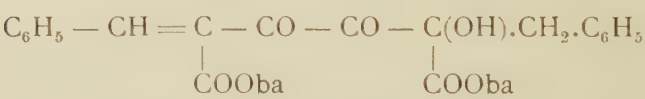
II. 0,2002 g Substanz gaben
0,0901 g Baryumsulfat.

	Gefunden :	
	I.	II.
Ba	26,57	26,49 %.

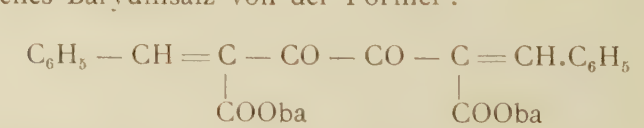
Ein Baryumsalz von der Formel



sollte 16,44 % Baryum enthalten, das Baryumsalz der entsprechenden, durch Sprengung des Pyronringes entstandenen Dicarbonsäure



würde 27,29 % Baryum verlangen und schließlich ein aus letzterem durch Wasserabspaltung entstandenes Baryumsalz von der Formel :



28,30 % Baryum erfordern. Obschon der gefundene Baryum-Gehalt auf die beiden letzten berechneten Baryum-Werte nicht gut stimmt, läßt er doch er-

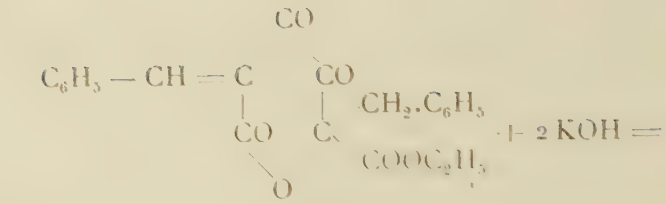
kennen, daß das Salz einer zweibasischen Säure vorliegt. Daß dieses Salz nicht ganz rein erhalten werden würde, war bei der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials zu erwarten.

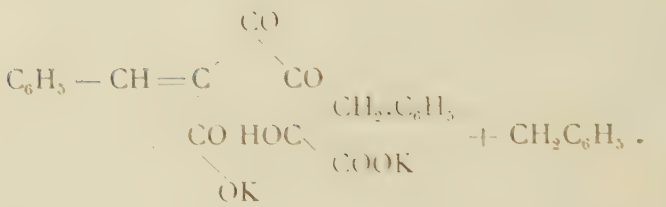
Es wurde nun versucht, die Dicarbonsäure aus dem Baryumsalze darzustellen, indem es mit verdünnter Salzsäure geschüttelt wurde; die Säure scheidet sich dabei als weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und zur Reinigung in verdünnter Sodalösung aufgenommen wurde. Aus dieser filtrierten Lösung wurde die Säure wieder durch Zusatz von verdünnter Salzsäure gefällt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Säure ist ein weißer Körper, welcher beim Pulvern elektrische Eigenschaften zeigt. Sie schmilzt bei 172–173°, nachdem sie schon von etwa 162° stark zusammengesintert ist. Sie wurde zur Analyse im Vakuum und nachher bei 110° getrocknet.

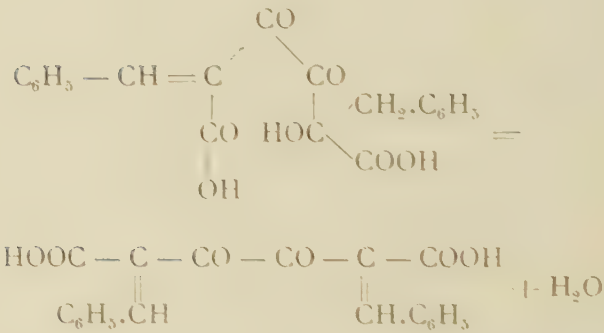
0,1996 g Substanz gaben
0,5022 g Kohlendioxyd und
0,0760 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:
C	68,63	68,57 %
H	4,26	4,00 %.

Die Analyse spricht für das Vorliegen einer Säure, die man sich nach folgendem Schema entstanden denken kann :



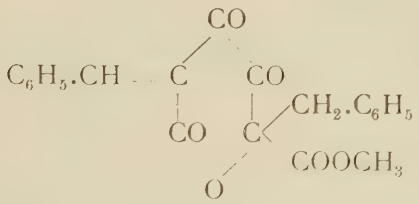




Demnach hätte neben der Verseifung der Estergruppe eine Aufspaltung des Pyronringes und eine intramolekulare Wasserabspaltung aus der intermediär gebildeten Oxysäure stattgefunden. Es wäre erwünscht gewesen, durch nochmalige Darstellung und nähere Untersuchung des Produktes diese Auffassung sicherzustellen, doch verhinderte der Mangel an Material die Wiederholung dieser Versuche.

Die Einwirkung von 4 %-iger Kaliumpermanganatlösung auf die in verdünnter Sodalösung gelöste vorliegende Säure führte zu keinem Resultate.

Benzal-Benzyl-Pyrondioncarbonsäure-Methylester,



Zur Sicherstellung des Reaktionsverlaufes zwischen dem Ketipinsäureester und dem Benzaldehyd wurde zunächst eine Kondensation auch mit dem Ketipinsäuremethylester ausgeführt, dann die Reaktion auf substituierte Benzaldehyde übertragen.

Eine kalte, möglichst konzentrierte Lösung von 1,5 g des Methylesters (1 Mol.) und 1,7 g Benzaldehyd (2 Mol.) in Eisessig wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, indem das Gefäß mit Schnee oder zerstoßenem Eis gekühlt wurde. Dann überließ man das Gemisch in einer verschlossenen Flasche sich selbst. Nach Verlauf von etwa 15 Tagen wurde es vorsichtig in kaltes Wasser gegossen, wobei ein weißer, flockiger Niederschlag ausfiel; er wurde abfiltriert, mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95 %-igem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0,93 g, was etwa 33 %

der theoretisch möglichen Menge entspricht. Die Analysensubstanz wurde bei 100–105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1780 g Substanz gaben
0,4510 g Kohlendioxyd und
0,0738 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$:
C	69,11	69,23 %
H	4,64	4,39 %.

Wie die Analyse zeigt, entspricht die gefundene Zusammensetzung des Produktes derjenigen, welche auf Grund der Bildungsgleichung :

$$C_8H_{10}O_6 + 2\,C_6H_5.CHO = C_{21}H_{16}O_6 + H_2O + CH_3.OH$$

erwartet wurde. Ein durch bloße Aldehydkondensation nach der Gleichung

$$C_8H_{10}O_6 + 2\,C_6H_5.CHO = C_{22}H_{18}O_6 + 2\,H_2O$$

entstandene Produkt müßte 69,84 % Kohlenstoff und 4,76 % Wasserstoff enthalten. Die Differenzen in der Zusammensetzung sind also nicht sehr groß; doch besteht über die Zusammensetzung der Substanz kein Zweifel, weil die unten beschriebenen Kondensationen mit substituierten Aldehyden das gleiche Resultat (Abspaltung von Wasser und Alkohol) ergeben.

Die Verbindung krystallisiert in mikroskopischen, farblosen, flachen Prismen, welche nach vorhergehen-

der Gelbfärbung unter Zersetzung (Braunfärbung) bei 164–166° schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen leicht löslich, in Aceton und Chloroform löst sie sich schon in der Kälte; dagegen ist sie in Äther und Ligroin so gut wie unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit strohgelber Farbe aufgenommen. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt keine Färbung. In wäßrigen Alkalien ist die Substanz in der Kälte unlöslich; bei längerem Erwärmen mit Natronlauge geht sie in Lösung, anscheinend unter Verseifung zu einer Säure, die durch verdünnte Salzsäure als gelblichweißer Niederschlag fällbar ist.

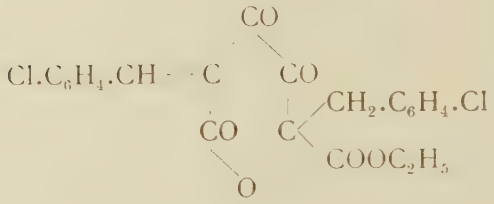
Da die Ausbeute, in welcher dieser Methylester erhalten wurde, erheblich geringer war, als diejenige an dem entsprechenden Äthylester, wurde das Verhalten des ersteren nicht näher untersucht.

Nun wurden Versuche angestellt, das Sauerstoffatom des angenommenen Pyronringes durch die Imidgruppe zu ersetzen, wie es zum Beispiel Anschütz, Bendix und Kerp [1] gelungen war, indem der Äthylester mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100°, ferner mit alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak am Rückflußkühler erhitzt wurde.

Es gelang indessen nicht, ein Reaktionsprodukt zu fassen, ebensowenig wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin oder Hydrazin auf eine alkoholische Lösung des Esters.

[1] Ann. **259**, 171.

o-Chlorbenzal-o-Chlorbenzyl-Pyrondioncarbonsäureäthylester,



Die Reaktion wurde jetzt auf substituierte Benzaldehyde übertragen und zwar sowohl auf solche mit Substituenten, die ihrer Natur und Stellung nach als aktiv gelten, wie auch auf solche mit relativ indifferenten Substituenten. Zunächst wurden die Chlorbenzaldehyde in Arbeit genommen.

3 g Ketipinsäureäthylester (1 Mol.) und 3,67 g o-Chlorbenzaldehyd (2 Mol.) werden in trockenem Äther gelöst, mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung gesättigt und in einer gut schließenden Flasche stehen gelassen.

Nach einigen Tagen scheiden sich farblose Krystalle ab, die, aus 95 %-igem Alkohol umkrystallisiert, als farblose, mikroskopische, sechsseitige Prismen erhalten werden. Sie schmelzen bei 133–134°, nachdem sie kurz vorher zusammengesintert sind. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht löslich, in Äther und Ligroin fast unlöslich, dagegen in Aceton und Chloroform schon in der Kälte löslich. Von konzentrierter, destillierter Schwefelsäure wird er mit schwach grün-

lich-gelber Farbe aufgenommen, von verdünnten wäßrigen Alkalien in der Kälte nicht gelöst. Eisenchlorid gibt damit in alkoholischer Lösung keine Färbung.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105–111° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1546 g Substanz gaben
0,3348 g Kohlendioxyd und
0,0548 g Wasser.

II. 0,1604 g Substanz gaben
0,1062 g Silberchlorid (nach Carius).

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{16}Cl_2O_6$:
	I.	II.	
C	59,22	—	59,07 %
H	3,96	—	3,58 %
Cl	—	16,33	15,83 %.

Eine weitere Analyse folgt unten (S. 40).

Ein nach der Gleichung:

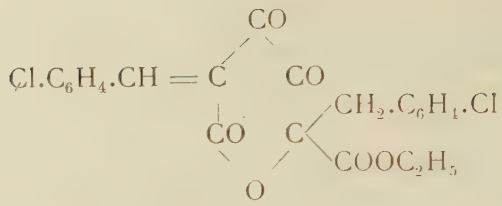
$$C_{10}H_{14}O_6 + 2\,C_6H_4Cl.CHO = C_{24}H_{20}Cl_2O_6 + 2\,H_2O$$

entstandener Bis-o-chlorbenzalketipinsäureester,

$$C_{24}H_{20}Cl_2O_6,$$

müßte enthalten 60,64 % Kohlenstoff, 4,21 % Wasserstoff und 14,93 % Chlor. Sein Vorliegen ist also nicht wahrscheinlich.

In Analogie zu dem Kondensationsprodukt aus Ketipinäthylester und Benzaldehyd soll dem vorliegenden Körper die Konstitutionsformel:



zugeschrieben werden.

Dieselbe Verbindung erhält man und zwar in größerer Ausbeute (65 % der theoretisch möglichen), wenn man dei der Kondensation statt Äther Eisessig als Lösungsmittel anwendet und nach einigen Tagen den Kölbcheninhalt tropfenweise in kaltes Wasser gießt. Der ausfallende, weiße, flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95 %-igem Alkohol umkrystallisiert. So wurden Prismen vom Schmelzpunkt 132-133° gewonnen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die des in ätherischer Lösung entstandenen Produktes.

Analyse des bei 105-110° getrockneten Körpers :

0,2364 g Substanz gaben
0,5140 g Kohlendioxyd und
0,0805 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{16}Cl_2O_6$:
C	59,30	59,07 %
H	3,81	3,58 %.

Einwirkung von wässriger Kalilauge.

Erwärmt man den fein zerriebenen o-Chlorester (0,5 g) mit 5 ccm normaler Kalilauge (2 Mol.) auf dem siedenden Wasserbade eine Stunde lang, so geht er mit schwach gelber Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten filtriert man die alkalische Lösung, verdünnt sie stark mit Wasser und säuert sie mit etwa 6 %-iger Salzsäure an; dabei scheidet sich die Säure als weißer, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mit Silbernitrat mehr zeigte, im Vakuum getrocknet und ohne weiteres analysiert. Er erweicht von 68° an und schmilzt bei 75°.

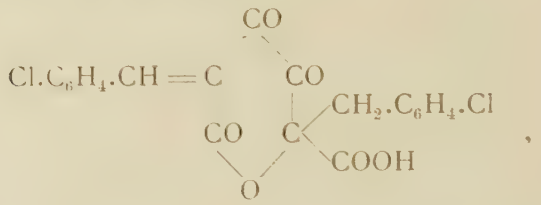
Ein Umkrystallisieren wurde unterlassen, um eine Veränderung, z. B. Esterifizierung oder Lactonbildung, zu vermeiden.

0,1566 g Substanz gaben
0,3298 g Kohlendioxyd und
0,0474 g Wasser.

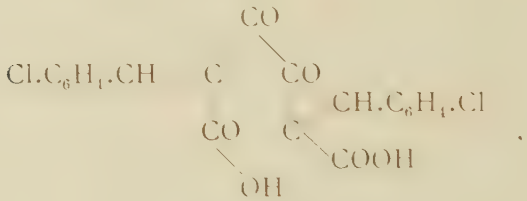
Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{12}Cl_2O_6$:
C	57,45	57,42 %
H	3,38	2,87 %.

Die gefundenen Zahlen entsprechen, wie man sieht, hinlänglich der angegebenen Bruttoformel, liefern aber noch keinen Entscheid bezüglich der

Natur der Substanz. Diese Bruttoformel hat nämlich nicht allein die Monocarbonsäure,



die durch einfache Verseifung des entsprechenden Äthylesters gebildet worden wäre, sondern sie käme auch einer Dicarbonsäure,



zu, deren Entstehung durch Sprengung des Pyronringes und Wasserabspaltung aus der intermediär gebildeten Oxysäure wohl verständlich wäre (Vergl. S. 34). Daß der Pyronring durch Alkali leicht aufgespalten werden kann, wurde ja schon in der Einleitung, S. 14, hervorgehoben.

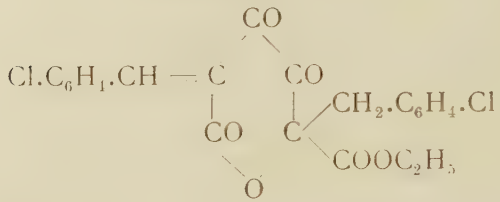
Die Entscheidung zwischen beiden Formeln schien leicht herbeizuführen durch das Studium der Salze. Leider erwiesen sich dieselben für eine eingehende Untersuchung als nicht geeignet, da sie nicht mit Sicherheit in reinem Zustande erhalten werden konnten. Daher wurde die Salzbildung der vorlie-

genden Säure mit halbnormaler Sodalösung volumetrisch untersucht. Eine einbasische Säure sollte ein Äquivalent Natriumcarbonat zur Salzbildung verbrauchen, eine zweibasische das Doppelte.

Erschwerend wirkte auch hier der Umstand, daß die Reaktion nur in kalter, verdünnter Lösung vorgenommen werden durfte, um die auch hier noch bestehende Möglichkeit einer Ringspaltung einzuschränken. Es war vorauszusehen, daß unter diesen Umständen das Ende der Titrierung mit Sodalösung nicht scharf erkennbar sein würde infolge der Bildung von Bicarbonat. Immerhin konnte festgestellt werden, daß 1,1312 g der gepulverten Säure zu ihrer vollständigen Auflösung etwas mehr als zwei Äquivalente, nämlich 11,65 ccm halbnormaler Sodalösung bedurften, statt der für eine Dicarbonsäure berechneten 10,68 ccm, wenn die Säure mit der allmählich hinzugesetzten Sodalösung in einem Präparatenglase bei Zimmertemperatur längere Zeit kräftig geschüttelt wurde. Der kleine Überschuß an verbrauchter Sodalösung dürfte in einer hydrolytischen Spaltung des Natriumsalzes seine Erklärung finden.

Demnach ist die analysierte Säure wahrscheinlich durch Aufsprengung des Pyronringes entstanden und als Bis-(o-chlorbenzal-)ketipinsäure zu bezeichnen.

m-Chlorbenzal-m-Chlorbenzyl-Pyrondioncarbonsäureäthylester,



Die Kondensation des Ketipinsäureäthylesters mit dem m-Chlorbenzaldehyd wurde genau unter denselben Bedingungen wie mit dem o-Isomeren unter Anwendung von Äther als Lösungsmittel durchgeführt. Die Verbindung krystallisiert aus 95 %-igem Alkohol in mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen, welche bei 142–144° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen, in Chloroform und Aceton schon in der Kälte, dagegen nahezu unlöslich in Äther und Ligroin. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird sie gelöst und zwar mit schwach gelber Farbe. Gegen Eisenchlorid, Sodalösung und Natronlauge verhält sie sich wie das o-Isomere.

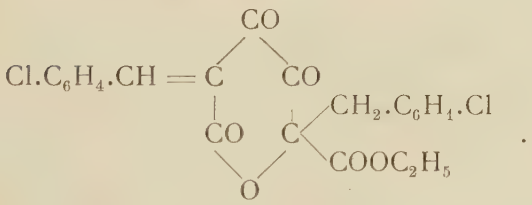
Analyse des bei 105–110° getrockneten Körpers :

0,1432 g Substanz gaben
0,0902 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{16}Cl_2O_6$:
Cl 15,57	15,83 %.

Diesem Chlorgehalt nach liegt der erwartete, mit der Verbindung aus dem o-Chlorbenzaldehyd isomere Körper vor. Bei dem hohen Preise des m-Chlorbenzaldehyds wurde auf die Darstellung größerer Mengen des Produktes verzichtet.

p-Chlorbenzal-p-Chlorbenzyl-Pyrondioncarbonsäureäthylester,



Auch mit dem p-Chlorbenzaldehyd geht die Kondensation auf die angegebene Weise leicht vor sich. Der aus der ätherischen, mit Salzsäuregas gesättigten Lösung ausfallende, krystallinische Niederschlag wurde aus 95 %-igem Alkohol umkrystallisiert, wobei er in mikroskopischen, flachen Prismen erhalten wurde; dieselben schmelzen nach vorhergehendem Erweichen bei 163–165°. Sie sind in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht löslich, in Chloroform und Aceton schon in der Kälte; in Äther und Ligroin lösen sie sich fast nicht. Konzentrierte reine Schwefelsäure löst die Substanz mit schwach gelber Farbe. Gegen Eisenchlorid, Natronlauge und Sodalösung verhält sie sich wie die beschriebenen beiden Isomeren.

I. 0,1524 g Substanz gaben
0,3290 g Kohlendioxyd und
0,0530 g Wasser.

II. 0,1556 g Substanz gaben
0,3388 g Kohlendioxyd und
0,0530 g Wasser.

III. 0,1210 g Substanz gaben
0,0794 g Silberchlorid.

IV. 0,1562 g Substanz gaben
0,1006 g Silberchlorid.

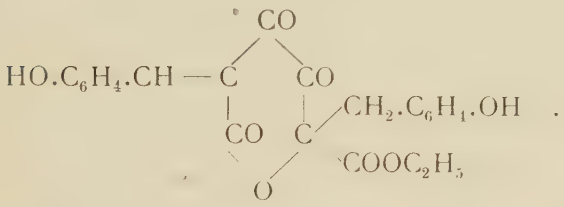
	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{22}H_{16}Cl_2O_6$:
C	58,89	59,39	—	—	59,07 %
H	3,89	3,81	—	—	3,58 %
Cl	—	—	16,20	15,94	15,83 %

Die Analysenzahlen zeigen, daß auch hier die gleiche Kondensation, wie bei dem o- und dem m-Chlorbenzaldehyd vor sich gegangen ist, nämlich die der folgenden Gleichung entsprechende:

$$C_{10}H_{14}O_6 + 2\,C_6H_4Cl.CHO =$$

$$C_{22}H_{16}Cl_2O_6 + H_2O + C_2H_6O \quad .$$

o-Oxybenzal-o-Oxybenzyl-Pyrondioncarbonsäure-äthylester,



Die Kondensation des Ketipinsäureäthylesters mit Salicylaldehyd wurde zunächst in ätherischer Lösung ausgeführt. 3 g Ketipinsäureäthylester (1 Mol.) und 3,19 g Salicylaldehyd (2 Mol.) wurden, in Äther gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt, wobei die anfangs schwach gelbe Lösung sich braun färbte. Nach mehrtägigem Stehen in einem verschlossenen Kölbchen wurde der Äther im Vakuum verdunstet. Der hinterbleibende gelb-braune Niederschlag wurde zur Reinigung in heißem Eisessig gelöst und mit ziemlich viel Wasser bis zur Trübung versetzt; dabei scheidet er sich als schwach bräunlich-gelb gefärbtes Pulver wieder aus; dieses zersetzt sich bei 141–142°, nachdem es sich schon vorher tief dunkel gefärbt hat und stark zusammengesintert ist.

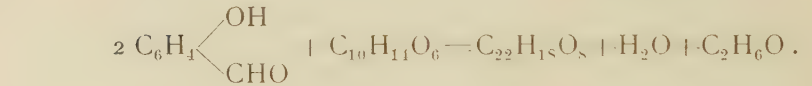
In Alkokol und in Eisessig ist es ziemlich, in Aceton und Chloroform sehr leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, geht es mit gelb-brauner Farbe in Lösung; von Natronlauge wird es beim Schütteln aufgenommen. Die Analysensubstanz wurde im Vakuumexsic-

cator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1594 g Substanz gaben
0,3770 g Kohlendioxyd und
0,0680 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_8$:
C	64,52	64,39 %
H	4,77	4,39 %.

Auch hier liegt also ein Körper der erwarteten Zusammensetzung vor ; die Reaktion ist unter Austritt von Wasser und Alkohol verlaufen :



Anders aber geht die Reaktion in eisessigsaurer Lösung vor sich. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus der Reaktionslösung ein hellgelber Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei etwa 200° unter Zersetzung schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte :

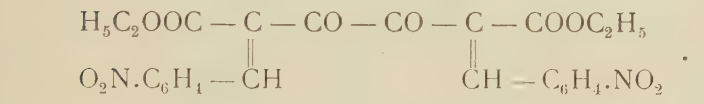
0,1976 g Substanz gaben
0,4882 g Kohlendioxyd und
0,0772 g Wasser.

Gefunden :

66,56 % C 4,38 % H

Die Aufklärung der Natur dieser Verbindung bleibt späteren Versuchen überlassen. Die obige Substanz vom Schmelzpunkt 141–142° wurde Acetylierungen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat, wie auch ohne das letztere unterworfen. Das Reaktionsprodukt konnte leider nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden.

Bis-(o-Nitrobenzal-)Ketipinsäureäthylester,



Die Kondensation des Ketipinsäureäthylesters mit o-Nitrobenzaldehyd verläuft anders als mit den chlorierten Aldehyden.

Ein Gemisch von 2,25 g Ketipinsäureäthylester (1 Mol.) und 3 g o-Nitrobenzaldehyd (2 Mol.) wurde wieder in konzentrierter ätherischer Lösung unter Kühlung mit Schnee mit Chlorwasserstoff gesättigt und in einer dicht verschlossenen Flasche stehen gelassen. Der innerhalb zweier Wochen abgeschiedene krystallinische Niederschlag wurde abfiltriert und einmal aus 95 %-igem Alkohol umkrystallisiert. So wurden ganz schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 170–172° erhalten in einer Ausbeute von 1,2 g, was etwa 25 % der theoretisch möglichen Menge entspricht. Die Verbindung ist in Alkohol beim Erwärmen ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig ; in Chloroform und Aceton löst sie sich schon

in der Kälte, während sie von Äther und Ligroin kaum aufgenommen wird.

Die Lösung in konzentrierter reiner Schwefelsäure ist farblos. Gegen Eisenchlorid, Natronlauge und Sodalösung verhält sich die Verbindung wie die oben beschriebenen Chlorprodukte.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1589 g Substanz gaben
0,3390 g Kohlendioxyd und
0,0612 g Wasser.

II. 0,2158 g Substanz gaben
11,6 ccm feuchten Stickstoff bei
706 mm Barometerstand und 11,5° [1].

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{24}H_{20}N_2O_{10}$:
C	58,19	—	58,06 %
H	4,31	—	4,03 %
N	—	6,00	5,65 %.

Die Analysenzahlen weisen darauf hin, daß das Produkt in einer gewöhnlichen Aldehydkondensation aus einem Molekül Ketipinsäureäthylester und

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

zwei Molekülen o-Nitrobenzaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist :

$$C_{10}H_{14}O_6 + 2\,C_7H_5O_3N = C_{24}H_{20}N_2O_{10} + 2\,H_2O \ .$$

Für eine Verbindung $C_{22}H_{16}N_2O_{10}$ die, analog den vorher beschriebenen, unter Austritt von Alkohol (1 Mol.) und Wasser (1 Mol.) entstanden wäre, sollte die Analyse 56,41 % Kohlenstoff, 3,42 % Wasserstoff und 5,98 % Stickstoff ergeben.

Der kürzeste Name für eine Verbindung der angenommenen Konstitutionen

$$\begin{array}{ccccccc}
H_5C_2OOC - & C & - CO - CO - & C & - COOC_2H_5 \\
 & \| & & \| & \\
O_2N.C_6H_4 - & CH & & HC & - C_6H_4NO_2
\end{array}$$

dürfte « Bis-(o-nitrobenzal-)ketipinsäureäthylester » sein.

Daß die Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd abweichend verläuft, ist nicht überraschend, wenn man sich an den Befund von Baeyer und Drewsen[1] erinnert, die festgestellt haben, daß dieser Aldehyd, abweichend vom Benzaldehyd, zum Beispiel mit Acetophenon reagiert und dabei ein Aldolprodukt liefert, das bei Anwendung von Benzaldehyd nicht zu beobachten ist.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 2856-2861.

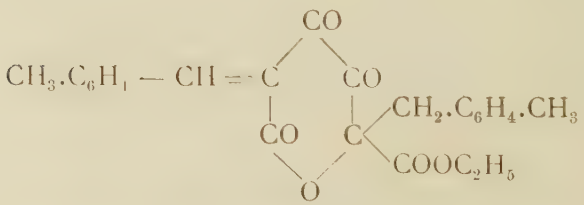
Bei dem Versuche, den o-Nitrobenzaldehyd mit Ketipinester in essigsaurer Lösung zu kondensieren, läßt sich zwar eine Substanz isolieren, die aus Alkohol oder Eisessig in farblosem Zustande erhalten wurde; allein eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß bei der Bildung dieser Verbindung des Ketipinester nicht beteiligt sein dürfte:

0,2004 g Substanz gaben
25 ccm feuchten Stickstoff bei
11,5° und 720 mm Barometerstand,

entsprechend 14,09 % Stickstoff. Die Substanz enthält also mehr Stickstoff als der Nitrobenzaldehyd selbst, für den die Theorie 8,48 % Stickstoff erfordert.

Nun wurden auch die entsprechenden Kondensationen mit meta- und para-Nitrobenzaldehyd untersucht. In ätherischer Lösung entstanden dabei leider nur ölige, offenbar verunreinigte Produkte.

p-Methylbenzal-p-Methylbenzyl-Pyrondioncarbonsäureäthylester,



3 g Ketipinsäureäthylester (1 Mol.) und 3,13 g p-Toluylaldehyd werden in einer kleinen Menge Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten

wurde die Lösung bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt und in einem verschlossenen Kölbchen 4–5 Tage stehen gelassen ; dann wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Kondensationsprodukt als schwach gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag ausschied. Die abfiltrierte und ausgewaschene Substanz krystallisiert aus 95 %-igem Alkohol in farblosen, mikroskopischen, flachen Täfelchen vom Schmelzpunkt 132–133°. Sie ist in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht löslich, in Aceton und Chloroform schon in der Kälte, in Äther und Ligroin so gut wie gar nicht; von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit hellgelber Farbe gelöst. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt keine Färbung; in wässrigen Alkalien ist die Substanz in der Kälte unlöslich.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3,1 g was etwa 60 % der theoretisch möglichen Menge entspricht.

Die Analysensubstanz wurde bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2436 g Substanz gaben
0,6354 g Kohlendioxyd und
0,1216 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{22}O_6$:
C	71,15	70,93 %
H	5,58	5,42 „

Die Analysenzahlen sprechen dafür, daß wieder eine Verbindung vorliegt, die aus einem Mol. Ketipin-

säureester und zwei Mol. p-Toluylaldehyd unter Austritt von Wasser (1 Mol.) und Alkohol (1 Mol.) entstanden ist :

$$C_{10}H_{14}O_6 + 2\,C_6H_4.CH_3.CHO =$$
$$C_{24}H_{22}O_6 + H_2O + C_2H_5OH \quad .$$

Einwirkung von wässrigem Alkali.

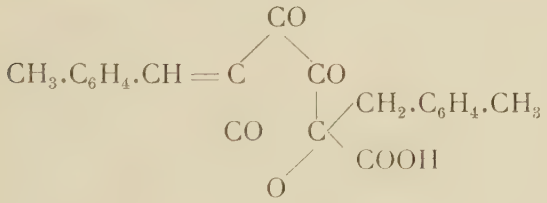
1 g der eben beschriebenen Verbindung wurde mit 5 ccm normaler Kalilauge 20–30 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten filtrierte man die so erhaltene klare alkalische Lösung, verdünnte sie stark mit Wasser und übersättigte sie mit 6–10 %-iger wässriger Salzsäure, wobei sich eine Säure in gelblich-weißen Flocken absetzte. (Der in konzentrierter Lösung erhaltene Niederschlag war schmutzig rot gefärbt.) Die abfiltrierte und ausgewaschene Substanz krystallisierte aus 95 %-igem Alkohol in flachen, vielfach zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die bei 183° schmolzen, nachdem sie bereits von 175° zu erweichen begonnen hatten. Die Ausbeute war mangelhaft und wechselnd.

Die Verbindung erweist sich durch ihre Löslichkeit in kalter verdünnter Sodalösung als Säure. Sie ist in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol und Eisessig, in Äther noch weniger ; von Ligroin wird sie fast gar nicht gelöst. In konzentrierter Schwefelsäure geht sie mit citronengelber Farbe in Lösung. Analyse des bei 105–110° getrockneten Körpers :

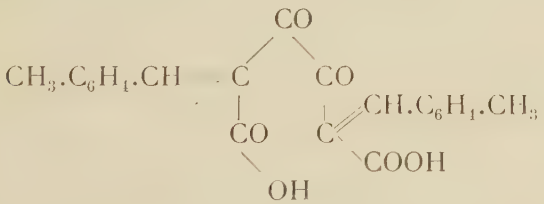
0,2376 g Substanz gaben
0,6095 g Kohlendioxyd und
0,1042 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_6$:
C	69,79	69,84 %
H	4,90	4,76 %.

Ganz wie bei dem o-Chlorbenzaldehyd könnte auch in diesem Falle die vorliegende Säure entweder eine Monocarbonsäure



oder eine Dicarbonsäure



sein. Auch hier wurde deshalb ein Titrationsversuch mit halbnormaler Sodalösung vorgenommen, in der schon angegebenen Art (S. 43). Es erwies sich indessen als nötig, die Säure mit der zugesetzten Sodalösung schwach zu erwärmen (bis 40°), um die Lösung der

ersteren zu erleichtern. Für 0,4590 g Säure wurden 4,2 ccm halbnormaler Sodalösung verbraucht; für zwei Äquivalente der letzteren berechnen sich 4,8 ccm.

Das erhaltene Resultat stimmt zwar nicht scharf, spricht aber doch mehr für das Vorliegen einer Dicarbonsäure, als für das einer Monocarbonsäure.

Lebenslauf.

Ich, Roman Celestyn Stachurski, wurde als Sohn des Hausbesitzers Joseph Stachurski und seiner Gattin Teofila, geb. Bukiewicz, am 28. Juli 1877 zu Radom geboren. Ich gehöre der römisch-katholischen Konfession an.

Meine Schulbildung erhielt ich im Radomer philologischen Gymnasium in den Jahren 1887 bis 1895.

Vom Oktober 1898 an widmete ich mich dem Studium der Chemie und der ihr verwandten Wissenschaften an der Universität Freiburg in der Schweiz während neun Semestern. Ich besuchte Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, de Girard, Gockel, v. Kowalski, de Thierry und Thomas-Mamert (†). Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.